

10/530808 8 APR 2005

530, 808

10/530808

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. April 2004 (22.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/033561 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09C 1/26,
1/34, 3/10

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/010552

(22) Internationales Anmeldedatum:
23. September 2003 (23.09.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
EP 02 022 553.8 8. Oktober 2002 (08.10.2002) EP
EP 02 024 370.5 2. November 2002 (02.11.2002) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter
Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KUEBELBECK,
Armin [DE/DE]; Augartenstrasse 45, 64625 Bensheim
(DE). EICHHORN, Jens [DE/DE]; Dilshofer Strasse 13,
64354 Reinheim (DE).

(74) Anwalt: LEIFERT & STEFFAN; Burgplatz 21-22,
40213 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: NON-FLAK COATED COLOURING PIGMENT AND METHOD FOR THE PRODUCTION AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: BESCHICHTETES, NICHT-PLÄTTCHENFÖRMIGES FARBPIGMENT, VERFAHREN ZU SEINER HER-
STELLUNG UND SEINE VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a non-flak coated colouring pigment consisted of organic or inorganic, amorphous or partially
crystalline material provided at least with one coating. Each layer contains at least cured melamine-formaldehyde resin or consists
thereof. The inventive pigment is successfully used for producing cosmetic products and confers a pleasurable sensation to the user
thereof.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein beschichtetes, nicht-plättchenförmiges Farbpigment, das aus einem anorgani-
schen oder organischen, amorphen oder teilkristallinen Material besteht und das mit mindestens einer Beschichtung versehen ist,
wobei jede Schicht mindestens ein gehärtetes Melamin-Formaldehyd-Harz enthält oder aus einem solchen besteht. Das Pigment
eignet sich besonders gut für die Herstellung von kosmetischen Produkten. Es verleiht dem Anwender der kosmetischen Produkte
ein angenehmes Hautgefühl.

WO 2004/033561 A1

Beschichtetes, nicht-plättchenförmiges Farbpigment, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung

5

Die Erfindung betrifft ein beschichtetes, nicht-plättchenförmiges Farbpigment, ein Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung. Die Erfindung betrifft auch Zusammensetzungen, die ein solches Pigment enthalten.

10 Kosmetische Produkte enthalten häufig Pigmente, um ihnen ein farbiges Aussehen zu verleihen. Einige dieser Pigmente vermitteln dem Anwender der kosmetischen Produkte ein stumpfes, trockenes und somit unangenehmes Hautgefühl. Dies ist insbesondere bei Pigmenten auf Basis von Eisen-(III)-hexacyanoferrat-(II), das auch als Berliner Blau bezeichnet wird, oder Chrom-(III)-oxid der Fall.

15

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Farbpigmente insbesondere für kosmetische Produkte und andere Produkte, die auf die Haut aufgetragen werden, anzugeben, die ein angenehmes Hautgefühl vermitteln.

20 Überraschenderweise wurde gefunden, daß diese Aufgabe durch eine Beschichtung der Farbpigmente mit einem gehärteten Melamin-Formaldehy-Harz gelöst werden kann.

Beschichtete Pigmente sind grundsätzlich bekannt. So werden in der EP-A-0 601
25 378 mit Melaminharz beschichtete plättchenförmige Glimmerpigmente beschrieben. Diese Pigmente werden als Effektpigmente in Metalliclackierungen für Automobile eingesetzt, und die Beschichtung hat die Aufgabe, die Lagerstabilität der Lacke sowie die Oberflächeneigenschaften des resultierenden Lackfilms zu verbessern.

30 Aus der DE-A-197 10 619 sind mit Melaminharz beschichtete Festkörperpartikel bekannt, die Imprägnierharzlösungen für die Herstellung von Laminaten zugesetzt werden, um die Abriebfestigkeit der mit den Laminaten beschichteten Holzwerkstoffe zu verbessern. Der Kern der umhüllten Festkörperpartikel besteht aus Quarzen, Nitriden, Carbiden. Es handelt sich hierbei nicht um Farbpigmente.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein beschichtetes nicht-plättchenförmiges Farbpigment, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Pigment aus einem anorganischen oder organischen, amorphen oder teilkristallinen Material besteht, das mit mindestens einer Beschichtung versehen ist, wobei jede Schicht mindestens ein gehärtetes Melamin-Formaldehyd-Harz enthält oder aus einem solchen besteht. Kosmetische Produkte und andere Produkte, die auf die Haut aufgetragen werden, vermitteln dem Anwender ein angenehmes Hautgefühl, wenn sie ein erfindungsgemäßes Farbpigment enthalten.

Vorteilhaft handelt es sich bei dem Pigment um Eisen-(III)-hexacyanoferrat-(II) oder Chrom-(III)-oxid. Es können jedoch auch andere Pigmente in gleicher Weise mit einem gehärteten Melamin-Formaldehyd-Harz beschichtet werden. Dies sind beispielhaft Titan-(IV)-oxid, Zirkonium-(IV)-oxid, sowie Oxide des Eisens wie Magnetit und Hämatit.

Bei den vernetzten Melamin-Formaldehyd-Harzen kann ein Teil der Melaminmoleküle auch durch andere vernetzbare Moleküle, wie zum Beispiel Phenole, Guanamine oder Harnstoff ersetzt sein. Die Melamin-Formaldehyd-Harze können unveretherte oder veretherte Melamin-Formaldehydaddukte, zum Beispiel Alkoxymethylol-Melamine mit C₁-C₆-Alkoxygruppen, wie Methoxy- oder n-Butoxy-Gruppen, und Prekondensate sein. Beispielhaft kann als unverethertes Harz Madurit MW 909 oder als verethertes Harz Madurit SMW 818 (beides Produkte der Firma Solutia, Wiesbaden, Deutschland) genannt werden. Ein Teil des Melamin-Formaldehyd-Harzes kann auch durch andere vernetzende organische Polymere ersetzt werden. Hierbei eignen sich insbesondere solche, die ebenfalls eine hohe Brechzahl besitzen, ganz besonders solche, die eine Brechzahl besitzen, die größer als die des unbeschichteten Pigments ist.

Durch die Beschichtung des Pigmentes mit Melamin-Formaldehyd ohne Farbstoffzusatz ändert sich, je nach Beschichtungsstärke auch die Eigenfarbe des Pigmentes. Mit zunehmender Dicke der Beschichtung verschiebt sich der Farbeindruck in Richtung hellere und blässere Farben. Bei den für das angenehmere

hautgerunnt notwendigen Beschichtungsstärken ist der Effekt der Aufhellung für das Auge jedoch kaum erkennbar.

Auf farblose Pigmente, wie beispielsweise Titan-(IV)-oxid oder Zirkonium-(IV)-oxid trifft die Aufhellung natürlich nicht zu.

5

Im Gegensatz zu plättchenförmigen Pigmenten bildet sich bei der Beschichtung mit Melamin-Formaldehyd keine durch die Beschichtungsstärke einstellbare Interferenzfarbe aus. Dies ist im wesentlichen in der bei nicht-plättchenförmigen Pigmenten sehr ungleichmäßigen Oberfläche begründet, die eine gleichmäßige Schichtdicke zur Ausbildung einer Interferenz verhindert.

10

In die Melamin-Formaldehyd-Harze können beliebige organische und anorganische Farbstoffe sowie auch gegebenenfalls farblose UV-Absorber eingebaut werden. Ausschlaggebend für den Einbau in die Polymermatrix ist hierbei nur deren Löslichkeit im Medium, in dem die Beschichtungsreaktion durchgeführt wird. Selbst wasserlösliche Farbstoffe, wie zum Beispiel Eosin, Fluorescein oder Victoria Pure Blue BO lassen sich in die Polymermatrix einbetten ohne später auszubluten. Bei lipophilen Farbstoffen kann die Beschichtungsreaktion ebenfalls in wässrigem Medium durchgeführt werden, wenn die dem Durchschnittsfachmann auf dem Gebiet geläufigen Lösungsvermittler zugegeben werden. Beispielhaft für einen Lösungsvermittler kann hierbei 1-Methyl-2-pyrrolidon genannt werden.

15

20

25

Um Farbnuancen zu erhalten, kann man sich den üblichen Prinzipien additiver Farbmischungen bedienen. Hierbei können die Farbtöne eingestellt werden, indem die Farbstoffe vorab gemischt und gemeinsam in eine Polymerschicht eingebracht werden oder indem mehrere Farbstoff-Polymer-Schichten auf das anorganische Substrat nacheinander aufgebracht werden, sodass sich Schichten unterschiedlicher Farbe überlagern.

30

Auch acidochrome Farbstoffe, das heißt Farbstoffe, deren Farbe vom pH-Wert abhängt, können im Wesentlichen unter Erhalt von Farbton und Farbumschlagpunkt in das Melamin-Formaldehyd-Harz eingebaut werden. Exemplarisch können hier Phenolphthalein, Bromthymolblau, Bromxyloiblau und Thymolphthalein genannt werden.

Neben dem bereits oben genannten Fluorescein lassen sich auch andere Fluoreszenz-Farbstoffe, optische Aufheller oder andere UV-Licht absorbierende Farbstoffe in die Polymermatrix einbauen.

5

Insbesondere empfiehlt sich der Einbau mehrerer Farbstoffe, von denen mindestens ein Farbstoff ein Fluoreszenzfarbstoff ist. Besonders vorteilhaft ist der Einbau von mindestens zwei Fluoreszenzfarbstoffen, wobei der zweite Fluoreszenzfarbstoff in erheblich geringeren Mengen zugesetzt wird. Hierdurch können Pigmente erhalten werden, deren resultierende Fluoreszenzfarbe deutlich von der Fluoreszenzfarbe der Ausgangsstoffe abweicht. Auf diese Weise ist es möglich, eine Vielzahl unterschiedlich fluoreszierender Pigmente auf einfache Weise zu synthetisieren. Durch Variation der Art des oder der Fluoreszenzfarbstoffe und Variation des zweiten, in erheblich geringeren Mengen zugesetzten Farbstoffs, sowohl hinsichtlich des Typs als auch der Konzentration, kann eine große Bandbreite an Fluoreszenzfarben erzeugt werden. Häufig wirken diese Pigmente im sichtbaren Licht durch den geringen Anteil an farbbestimmenden Farbstoffen sehr unscheinbar und vergleichsweise blaß. Neben den Grundfarben Rot, Grün und Blau können weit über hundert verschiedene mit dem Auge deutlich unterscheidbare Fluoreszenzfarben realisiert werden.

20

Durch Abscheiden einer einen oder mehrere Fluoreszenzfarbstoffe enthaltenden Polymerschicht auf einer bereits vorher aufgetragenen Farbstoff enthaltenden Polymerschicht lassen sich Brillanz und Leuchtkraft der Pigmente deutlich steigern.

25

Darüber hinaus kann ein Ausbleichen der darunter liegenden Schichten durch die Absorption des UV-Lichts gehemmt werden. Ein derartiger UV-Schutz kann auch durch den Einbau von UV-Absorbern in die Farbstoff enthaltende Polymerschicht selbst erreicht werden.

30

Als geeignete UV-Absorber kommen prinzipiell alle UV-Filter in Frage. Besonders bevorzugt sind solche UV-Filter, deren physiologische Unbedenklichkeit nachgewiesen ist. Sowohl für UV-A- wie auch für UV-B-Filter gibt es viele aus der Fachliteratur bekannte und bewährte Substanzen. Hierbei sind beispielsweise Benzylidenkampferderivate, wie 3-(4'-Methylbenzyliden)-dl-kampfer, 3-Benzyliden-

kampfer, Polymere des N-((2 und 4)-((2-oxoborn-3-yliden)methyl)benzyl)-acrylamid, N,N,N-Trimethyl-4-(2-oxoborn-3-ylidenmethyl)aniliniummethylsulfat oder α -(2-Oxoborn-3-yliden)toluol-4-sulfonsäure, Benzoyl- oder Dibenzoylmethane wie zum Beispiel 1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)propan-1,3-dion oder 4-Isopropylidibenzoylmethan, Benzophenone wie zum Beispiel 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon oder 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und deren Natriumsalz, Methoxyzimtsäureester wie beispielsweise Methoxyzimtsäureoctylester, 4-Methoxyzimtsäureisopentylester und dessen Isomerengemisch, Salicylatderivate wie zum Beispiel 2-Ethylhexylsalicylat, 4-Isopropylbenzylsalicylat oder 3,3,5-Trimethylcyclohexylsalicylat, 4-Aminobenzoessäure und deren Derivate wie 4-(Dimethylamino)benzoessäure-2-ethylhexylester oder ethoxyllerter 4-Aminobenzoessäureethylester, sowie weitere Substanzen wie zum Beispiel 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäure-2-ethylhexylester, 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure sowie deren Kalium-, Natrium- und Triethanolaminsalze, 3,3'-(1,4-Phenylendimethylen)-bis-(7,7-dimethyl-2-oxobicyclo-[2.2.1]hept-1-ylmethansulfonsäure sowie deren Salze und 2,4,6-Trianilino-(p-carbo-2'-ethylhexyl-1'-oxi)-1,3,5-triazin, zu nennen.

Weitere geeignete organische UV-Filter sind zum Beispiel

2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4-methyl-6-(2-methyl-3-(1,3,3,3-tetramethyl-1-(trimethylsilyloxy)disiloxanyl)propyl)phenol,

4,4'-[(6-[4-((1,1-Dimethylethyl)aminocarbonyl)phenylamino]-1,3,5-triazin-2,4-diyl)diimino]bis(benzoessäure-2-ethylhexylester), α -(Trimethylsilyl)- ω -[trimethylsilyloxy]poly[oxy(dimethyl [und ca. 6% methyl[2-[p-[2,2-bis(ethoxycarbonyl)vinyl]phenoxy]-1-methylenethyl] und ca. 1,5 % methyl[3-[p-[2,2-bis(ethoxycarbonyl)vinyl]phenoxy)-propenyl] und 0,1 bis 0,4%

(methylhydrogen)silylen]] ($n \approx 60$) (CAS-Nr. 207 574-74-1), 2,2'-Methylen-bis-(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol), 2,2'-(1,4-Phenyl)bis-(1H-benzimidazol-4,6-disulfonsäure, Mononatriumsalz) und 2,4-bis-[[4-(2-Ethyl-hexyloxy)-2-hydroxyl]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin.

Bevorzugte Verbindungen mit UV-absorbierenden Eigenschaften sind 3-(4'-Methylbenzyliden)-dl-kampfer, 1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)propan-1,3-dion, 4-Isopropylidibenzoylmethan, 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, Methoxyzimtsäureoctylester, 3,3,5-Trimethyl-cyclohexylsalicylat, 4-

5 (Dimethylamino)benzoesäure-2-ethylhexylester, 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäure-2-ethylhexylester, 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure sowie deren Kalium-, Natrium- und Triethanolaminsalze.

10 Durch Kombination von mehreren UV-Filtern kann die Schutzwirkung gegen schädliche Einwirkungen der UV-Strahlung optimiert werden.

Die beschichteten Farbpigmente lassen sich durch Abscheiden vernetzender Melamin-Formaldehyd-Harze auf den suspendierten Pigmenten und anschließendem Aushärten, das heißt Vernetzen der Melamin-Formaldehyd-Harze

15 herstellen.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines einfach oder mehrfach beschichteten Farbpigments, umfasst bei einer Einfachbeschichtung einen ersten Schritt bei welchem ein Farbpigment in basischem wässrigem Milieu,

20 enthaltend Melamin und Formaldehyd und/oder Methylolmelamin, welches gegebenenfalls alkoxyliert sein kann, suspendiert wird und einen zweiten Schritt in welchem durch Senkung des pH-Werts in den sauren Bereich eine Vernetzung der organischen Bestandteile herbeigeführt wird und bei einer Mehrfachbeschichtung

25 der erste und zweite Schritt mit dem Produkt des vorangegangenen Beschichtungsvorgangs wiederholt wird.

Es hat sich herausgestellt, dass es besonders vorteilhaft ist, die pH-Wert-Senkung im zweiten Verfahrensschritt durch Zugabe von Wasserstoffperoxid zu bewirken,

30 indem überschüssiger oder nicht umgesetzter Formaldehyd aus dem ersten Verfahrensschritt zu Ameisensäure oxidiert wird. Da Formaldehyd in kosmetischen Anwendungen problematisch ist, kann somit ein Pigment zur Verfügung gestellt werden, welches frei von freien Formaldehydmolekülen und somit kosmetisch

unbedenklich ist. Dies funktioniert auch mit Methylolmelaminen, da diese meist noch ausreichende Mengen an freiem Formaldehyd enthalten.

5 Im erfindungsgemäßen Verfahren kann ein Teil des Melamins durch andere vernetzende Moleküle aus der Gruppe bestehend aus „Guanaminen, Phenolen und Harnstoffen“ und/oder ein Teil des Methylolmelamins durch entsprechende Guanamin-, Phenol- oder Harnstoffanaloge ersetzt werden.

10 Vor Einsetzen oder während der Vernetzungsreaktion können anorganische oder organische Farbstoffe und/oder anorganische oder organische UV-Absorber zugesetzt werden.

15 Sollten sich die Farbstoffe oder UV-Absorber im wässrigen Milieu nicht vollständig lösen, so kann eine vollständige Lösung durch Lösungsvermittler herbeigeführt werden. Dies gilt insbesondere bei der Verwendung von lipophilen Substanzen.

20 Die Schichtdicke der Beschichtung lässt sich hierbei durch die Melamin-Formaldehyd-Harz-Konzentration steuern. So werden bei hohen Konzentrationen größere Schichtdicken erhalten als bei niedrigen Konzentrationen. Auch der pH-Wert ist ein geeignetes Mittel zur Steuerung der Schichtdicke. Niedrige pH-Werte führen zu dünneren Beschichtungen. Die DE 1595386 beschreibt darüber hinaus die Steuerung von Schichtdicken durch den Zusatz von Schutzkolloiden.

25 Bevorzugte Gesamtschichtdicken von einfach oder mehrfach beschichteten Substraten betragen vorzugsweise 0,2 µm bis 4 µm.

30 Durch Verwendung von überschüssigem Melamin-Formaldehyd-Harz können auf der äußersten Beschichtung zusätzliche, im Wesentlichen runde Melamin-Formaldehydharzpartikel abgeschieden werden, die neben organischen Farbstoffen auch UV-Absorber enthalten können oder gänzlich frei von Farbstoffen oder UV-Absorbern sind.

Je nach Reaktionsführung können die Anzahl der Kugeln pro Farbpigmentpartikel, der Kugeldurchmesser, sowie die Verteilung der Kugeldurchmesser (Dispersität)

gesteuert werden. Insbesondere für kosmetische Zwecke ist ein gewisser Anteil an Kugeln für ein verbessertes Hautgefühl vorteilhaft.

Ein zu hoher Anteil an Kugeln reduziert jedoch die Brillanz und das Erscheinungsbild des Pigments. Bei ausreichendem Anteil an Farbstoff weisen die zusätzlichen Kugeln eine zu den Farbpigmenten passende Färbung auf.

Die unter dem Gesichtspunkt der Wirtschaftlichkeit relevante Raum-Zeit-Ausbeute kann durch Zusatz von Polymeren mit stark sauren Gruppen deutlich gesteigert werden, wie dies zum Beispiel in EP 0415273 beschrieben ist.

Für bestimmte Anwendungen kann es vorteilhaft sein in das Kondensationsprodukt der äußersten Schicht des Polymers auch andere funktionelle Gruppen als die genannten stark sauren Gruppen einzubauen, um diese zum Beispiel hinsichtlich ihrer Bindemittelkompatibilität und des Dispersionsverhaltens zu verbessern. Auch ein nachträgliches Versehen der äußersten Schicht des vernetzten organischen Polymers mit funktionellen Gruppen durch nachträgliches Zurreaktionbringen der Melamin-Formaldehyd-Harze ist möglich. Die DD 224 602 beschreibt verschiedene Möglichkeiten der Funktionalisierung von Harzen.

Funktionelle Gruppen im Sinne dieser Erfindung können beliebige hydrophile oder hydrophobe, saure oder basische Gruppen sein, so fallen hierunter z. B. auch rein hydrophobe weitgehend inerte Gruppen wie z. B. Alcygruppen.

Nach einem der in DD 224 602 beschriebenen Verfahren erfolgt der Einbau funktioneller Gruppen in die Oberfläche der Polymerteilchen, in dem die Polykondensationsreaktion des Melamin-Formaldehyd-Harzes in Gegenwart von aminofunktionellen Verbindungen erfolgt, wobei die aminofunktionellen Verbindungen neben der Aminogruppe weitere funktionelle Gruppen tragen. Die aminofunktionellen Verbindungen werden in Mengen von vorzugsweise 2 bis 20 Molprozent bezogen auf die eingesetzte Menge des Methylolmelamins zugegeben und über die Aminofunktion in das Melamin-Formaldehyd-Netzwerk eingebaut. So lassen sich z. B. beim Einsatz von Aminosäuren Carboxylgruppen oder im Falle der Sulfobetaine oder Aminophosphonsäuren Sulfo- bzw. Phosphonsäuregruppierungen

in die Oberfläche der Teilchen einbauen. Derartige -COOH, -SO₃H bzw. -PO₂H-Gruppen können wiederum mit anderen Verbindungen umgesetzt werden. Beispielsweise können die Säuregruppierungen durch Umsetzung mit Tionylchlorid in entsprechende Säurechloride überführt werden, die beispielsweise wiederum mit Alkoholen oder Aminen umsetzbar sind, wobei die korrespondierenden Ester bzw. Amide entstehen. Dieses Verfahren der Oberflächenmodifizierung ist durch seine Einfachheit gekennzeichnet, da in einem nur leicht modifizierten Kondensationsprozess unmittelbar eine Funktionalisierung der Melamin-Formaldehyd-Harz-Oberfläche erfolgt. Nachteilig kann sich jedoch auswirken, dass durch den Kondensationsprozess die entsprechenden Funktionalitäten auch im Polymervolumen eingebaut werden und damit die Haftung zu den darunter liegenden Schichten oder im Falle eines einschichtigen Aufbaus die Haftung zum Substrat vermindert werden kann. Andererseits kann jedoch auch bei einer entsprechenden Auswahl für bestimmte Systeme die Haftung zu den darunter liegenden Schichten bzw. zum Substrat erhöht werden, wenn durch das Oberflächenmodifizierungsagens Gruppen eingebracht werden, die sowohl die Verträglichkeit zum Umgebungsmedium verbessern als auch eine Haftung an die darunter liegenden Schichten bzw. das Substrat vermitteln. Bei diesem Verfahren werden jedoch durch den Einbau in das Melamin-Formaldehyd-Netzwerk relativ große Mengen des oberflächenfunktionalisierenden Agens benötigt. Auch lassen sich komplexere chemische Funktionalitäten durch einen einfachen Einbau während der Polykondensation nur schwer erhalten.

Ein anderes Verfahren zur Oberflächenfunktionalisierung geht daher von einer fertig polykondensierten Melamin-Formaldehyd-Oberfläche aus, welche freie, nicht vernetzte Methylolamin- (NH-CH₂OH-) oder Amino-Gruppen aufweist. Diese Gruppen können beispielsweise mit Carbonsäurechloriden in einfacher Weise umgesetzt werden. So kann z. B. beim Einsatz langkettiger Carbonsäurechloride eine Hydrophobisierung des Pigments erreicht werden. Mit perfluorierten Säurechloriden wie z. B. Per-Fluorooctansäure können sowohl hydrophobe als auch lipophobe Oberflächen erhalten werden. Durch den Einsatz komplexer Säurechloride, welche z. B. stark UV-Licht absorbierende Gruppen enthalten können, kann die Melamin-Formaldehyd-Oberfläche auch weitergehende Funktionalitäten, z. B. einen UV-Schutz enthalten.

Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Die Erfindung betrifft auch Zusammensetzungen und kosmetische Zubereitungen,
5 die eines oder mehrere der beschichteten nicht-plättchenförmigen Trägermaterialien
als Farbpigment enthalten.

Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen beschichteten, nicht-
plättchenförmigen Farbpigmente in den Zusammensetzungen bzw. Zubereitungen
10 auch mit jeder Art von kosmetischen Roh- und Hilfsstoffen kombiniert werden. Dazu
gehören u.a. Öle, Fette, Wachse, Filmbildner, Konservierungsmittel und allgemein
anwendungstechnische Eigenschaften bestimmende Hilfsstoffe, wie z.B. Verdicker
und rheologische Zusatzstoffe wie etwa Bentonite, Hektorite, Siliciumdioxide, Ca-
Silicate, Gelatinen, hochmolekulare Kohlenhydrate und/oder oberflächenaktive
15 Hilfsmittel etc.

Die die erfindungsgemäßen Farbpigmente enthaltenden Formulierungen können
dem lipophilen, hydrophilen oder hydrophoben Typ angehören. Bei heterogenen
Formulierungen mit diskreten wässrigen und nichtwässrigen Phasen können die
20 erfindungsgemäßen Farbpigmente in jeweils nur einer der beiden Phasen enthalten
oder auch über beide Phasen verteilt sein.

Die pH-Werte der Formulierungen können zwischen 1 und 14, bevorzugt zwischen 2
und 11 und besonders bevorzugt zwischen 5 und 8 liegen.

25

Den Konzentrationen der erfindungsgemäßen Farbpigmente in der Formulierung
sind keine Grenzen gesetzt. Sie können – je nach Anwendungsfall – zwischen 0.001
(rinse-off-Produkte, z.B. Duschgele) – 100 % (z.B. Glanzeffekt-Artikel für besondere
Anwendungen) liegen.

30

Die erfindungsgemäßen Farbpigmente können weiterhin auch mit kosmetischen
Wirkstoffen kombiniert werden. Geeignete Wirkstoffe sind z.B. Insect Repellents, UV
A/BC-Schutzfilter (z.B. OMC, B3, MBC), Anti-Ageing-Wirkstoffe, Vitamine und deren
Derivate (z.B. Vitamin A, C, E etc.), Selbstbräuner (z.B. DHA, Erytrose u.a.) sowie
35 weitere kosmetische Wirkstoffe wie z.B. Bisabolol, LPO, Ectoin, Emblica, Allantoin,
Bioflavanoide und deren Derivate.

Bei den Zubereitungen handelt es sich dabei üblicherweise um topisch anwendbare Zubereitungen, beispielsweise kosmetische oder dermatologische Formulierungen. Die Zubereitungen enthalten in diesem Fall einen kosmetisch oder dermatologisch geeigneten Träger und je nach gewünschtem Eigenschaftsprofil optional weitere geeignete Inhaltsstoffe.

Erfindungsgemäß insbesondere bevorzugte Zubereitungen enthalten wie oben ausgeführt vorzugsweise UV-B- und UV-A-I-Filter. Prinzipiell kommen alle UV-Filter für eine Kombination mit den erfindungsgemäßen Farbpigmenten in Frage. Besonders bevorzugt sind solche UV-Filter, deren physiologische Unbedenklichkeit bereits nachgewiesen ist. Sowohl für UVA wie auch UVB-Filter gibt es viele aus der Fachliteratur bekannte und bewährte Substanzen, z.B.

Benzylidenkampferderivate wie 3-(4'-Methylbenzyliden)-dl-kampfer (z.B. Eusolex® 6300), 3-Benzylidenkampfer (z.B. Mexoryl® SD), Polymere von N-[(2 und 4)-(2-oxoborn-3-yliden)methyl]benzyl]-acrylamid (z.B. Mexoryl® SW), N,N,N-Trimethyl-4-(2-oxoborn-3-ylidenmethyl)anilinium methylsulfat (z.B. Mexoryl® SK) oder (2-Oxoborn-3-yliden)toluol-4-sulfonsäure (z.B. Mexoryl® SL),

Benzoyl- oder Dibenzoylmethane wie 1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)propan-1,3-dion (z.B. Eusolex® 9020) oder 4-Isopropylidibenzoylmethan (z.B. Eusolex® 8020),

Benzophenone wie 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon (z.B. Eusolex® 4360) oder 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihr Natriumsalz (z.B. Uvinul® MS-40),

Methoxyzimtsäureester wie Methoxyzimtsäureoctylester (z.B. Eusolex® 2292), 4-Methoxyzimtsäureisopentylester, z.B. als Gemisch der Isomere (z.B. Neo Heliopan® E 1000),

Salicylatderivate wie 2-Ethylhexylsalicylat (z.B. Eusolex® OS), 4-Isopropylbenzylsalicylat (z.B. Megasol®) oder 3,3,5-Trimethylcyclohexylsalicylat (z.B. Eusolex® HMS),

4-Aminobenzoesäure und Derivate wie 4-Aminobenzoesäure, 4-(Dimethylamino)benzoesäure-2-ethylhexylester (z.B. Eusolex® 6007), ethoxylierter 4-Aminobenzoesäureethylester (z.B. Uvinul® P25),

Phenylbenzimidazolsulfonsäuren, wie 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure sowie ihre Kalium-, Natrium- und Triethanolaminsalze (z.B. Eusolex® 232), 2,2-(1,4-Phenylen)-bisbenzimidazol-4,6-disulfonsäure bzw. deren Salze (z.B. Neoheliopan® AP) oder 2,2-(1,4-Phenylen)-bisbenzimidazol-6-sulfonsäure;

und weitere Substanzen wie

- 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäure-2-ethylhexylester (z.B. Eusolex® OCR),
- 3,3'-(1,4-Phenylendimethylen)-bis-(7,7-dimethyl-2-oxobicyclo-[2.2.1]hept-1-ylmethansulfonsäure sowie ihre Salze (z.B. Mexoryl® SX) und
- 2,4,6-Trianiilino-(p-carbo-2'-ethylhexyl-1'-oxi)-1,3,5-triazin (z.B. Uvinul® T 150)
- 2-(4-Diethylamino-2-hydroxy-benzoyl)-benzoesäure hexylester (z.B. Uvinul®UVA Plus, Fa. BASF).

Die in der Liste aufgeführten Verbindungen sind nur als Beispiele aufzufassen. Selbstverständlich können auch andere UV-Filter verwendet werden.

Diese organischen UV-Filter werden in der Regel in einer Menge von 0,5 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 1 - 8 %, in kosmetische Formulierungen eingearbeitet.

Weitere geeignete organische UV-Filter sind z.B.

- 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4-methyl-6-(2-methyl-3-(1,3,3,3-tetramethyl-1-(trimethylsilyloxy)disiloxanyl)propyl)phenol (z.B. Silatrizole®),
- 4,4'-[(6-[4-((1,1-Dimethylethyl)aminocarbonyl)phenylamino]-1,3,5-triazin-2,4-diyl)diimino]bis(benzoesäure-2-ethylhexylester) (z.B. Uvasorb® HEB),
- α -(Trimethylsilyl)- ω -[trimethylsilyloxy]poly[oxy(dimethyl [und ca. 6% methyl[2-[p-[2,2-bis(ethoxycarbonyl)vinyl]phenoxy]-1-methylenethyl] und ca. 1,5 % methyl[3-[p-[2,2-bis(ethoxycarbonyl)vinyl]phenoxy)-propenyl] und 0,1 bis 0,4% (methylhydrogen)silylen]] (n \approx 60) (CAS-Nr. 207 574-74-1)
- 2,2'-Methylen-bis-(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethyl-butyl)phenol) (CAS-Nr. 103 597-45-1)
- 2,2'-(1,4-Phenylen)bis-(1H-benzimidazol-4,6-disulfonsäure, Mononatriumsalz) (CAS-Nr. 180 898-37-7) und
- 2,4-bis-[[4-(2-Ethyl-hexyloxy)-2-hydroxyl]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin (CAS-Nr. 103 597-45-, 187 393-00-6).
- 4,4'-[(6-[4-((1,1-Dimethylethyl)aminocarbonyl)phenylamino]-1,3,5-triazin-2,4-diyl)diimino]bis(benzoesäure-2-ethylhexylester) (z.B. Uvasorb® HEB),

Organische UV-Filter werden in der Regel in einer Menge von 0,5 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise 1 - 15 %, in kosmetische Formulierungen eingearbeitet.

5

Als anorganische UV-Filter sind solche aus der Gruppe der Titandioxide wie z.B. gecoatetes Titandioxid (z.B. Eusolex® T-2000, Eusolex®T-AQUA), Zinkoxide (z.B. Sachtotec®), Eisenoxide oder auch Cerioxide denkbar. Diese anorganischen UV-Filter werden in der Regel in einer Menge von 0,5 bis 20 Gewichtsprozent,

10

Bevorzugte Verbindungen mit UV-filternden Eigenschaften sind 3-(4'-Methylbenzyliden)-dl-kampfer, 1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4-methoxy-phenyl)-propan-1,3-dion, 4-Isopropylidibenzoylmethan, 2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon, Methoxyzimtsäureoctylester, 3,3,5-Trimethyl-cyclo-hexyl-salicylat, 4-(Dimethylamino)benzoesäure-2-ethyl-hexylester, 2-Cyano-3,3-di-phenyl-acrylsäure-2-ethylhexylester, 2-Phenyl-benzimidazol-5-sulfon-säure sowie ihre Kalium-, Natrium- und Triethanol-aminsalze.

15

20

Optimierte Zusammensetzungen können beispielsweise die Kombination der organischen UV-Filter 4'-Methoxy-6-hydroxyflavon mit 1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)propan-1,3-dion und 3-(4'-Methylbenzyliden)-dl-kampfer enthalten. Mit dieser Kombination ergibt sich ein Breitbandschutz, der durch Zusatz von anorganischen UV-Filtern, wie Titandioxid-Mikropartikeln noch ergänzt werden kann.

25

Alle genannten UV-Filter können auch in verkapselter Form eingesetzt werden. Insbesondere ist es von Vorteil organische UV-Filter in verkapselter Form einzusetzen. Im Einzelnen ergeben sich die folgende Vorteile:

30

- Die Hydrophilie der Kapselwand kann unabhängig von der Löslichkeit des UV-Filters eingestellt werden. So können beispielsweise auch hydrophobe UV-Filter in rein wässrige Zubereitungen eingearbeitet werden. Zudem wird der häufig als unangenehm empfundene ölige Eindruck beim Auftragen der hydrophobe UV-Filter enthaltenden Zubereitung unterbunden.

35

- Bestimmte UV-Filter, insbesondere Dibenzoylmethanderivate, zeigen in kosmetischen Zubereitungen nur eine verminderte Photostabilität. Durch Verkapselung dieser Filter oder von Verbindungen, die die Photostabilität

dieser Filter beeinträchtigen, wie beispielsweise Zimtsäurederivate, kann die Photostabilität der gesamten Zubereitung erhöht werden.

5 - In der Literatur wird immer wieder die Hautpenetration durch organische UV-Filter und das damit verbundene Reizpotential beim direkten Auftragen auf die menschliche Haut diskutiert. Durch die hier vorgeschlagene Verkapselung der entsprechenden Substanzen wird dieser Effekt unterbunden.

10 - Allgemein können durch Verkapselung einzelner UV-Filter oder anderer Inhaltstoffe Zubereitungsprobleme, die durch Wechselwirkung einzelner Zubereitungsbestandteile untereinander entstehen, wie Kristallisationsvorgänge, Ausfällungen und Agglomeratbildung vermieden werden, da die Wechselwirkung unterbunden wird.

15

Geeignete Kapseln können Wände aus anorganischen oder organischen Polymeren aufweisen. Beispielsweise wird in US 6,242,099 B1 die Herstellung geeigneter Kapseln mit Wänden aus Chitin, Chitin-Derivaten oder polyhydroxylierten Polyaminen beschrieben. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt einzusetzende Kapseln weisen Wände auf, die durch einen SolGel-Prozeß, wie er in den Anmeldungen WO 00/09652, WO 00/72806 und WO 00/71084 beschrieben ist, erhalten werden können. Bevorzugt sind hier wiederum Kapseln, deren Wände aus Kieselgel (Silica; undefiniertes Silicium-oxid-hydroxid) aufgebaut sind. Die Herstellung entsprechender Kapseln ist dem Fachmann beispielsweise aus den zitierten Patentanmeldungen bekannt, deren Inhalt ausdrücklich auch zum Gegenstand der vorliegenden Anmeldung gehört.

20

Dabei sind die Kapseln in erfindungsgemäßen Zubereitungen vorzugsweise in solchen Mengen enthalten, die gewährleisten, dass die verkapselten UV-Filter in den oben angegebenen Mengen in der Zubereitung vorliegen.

30

Eine schützende Wirkung gegen oxidativen Stress bzw. gegen die Einwirkung von Radikalen kann erreicht werden, wenn die Zubereitungen ein oder mehrere Antioxidantien enthalten.

35

Es gibt viele aus der Fachliteratur bekannte und bewährte Substanzen, die als Antioxidantien verwendet werden können, z.B. Aminosäuren (z.B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole, (z.B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate

(z.B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z.B. α -Carotin, β -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z.B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z.B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-, γ -Linoleyl, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z.B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Buthioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z.B. pmol bis μ mol/kg), ferner (Metall-) Chelatoren, (z.B. α -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin), α -Hydroxysäuren (z.B. Citronensäure, Milchsäure, Äpfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z.B. Ascorbylpalmitat, Magnesium-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z.B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (z.B. Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate, α -Glycosylrutin, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordohydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophenon, Quercitin, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Zink und dessen Derivate (z.B. ZnO, ZnSO₄), Selen und dessen Derivate (z.B. Selenmethionin), Stilbene und deren Derivate (z.B. Stilbenoxid, trans-Stilbenoxid).

Mischungen von Antioxidantien sind ebenfalls zur Verwendung in den erfindungsgemäßen kosmetischen Zubereitungen geeignet. Bekannte und käufliche Mischungen sind beispielsweise Mischungen enthaltend als aktive Inhaltsstoffe Lecithin, L-(+)-Ascorbylpalmitat und Zitronensäure (z.B. (z.B. Oxynex[®] AP), natürliche Tocopherole, L-(+)-Ascorbylpalmitat, L-(+)-Ascorbinsäure und Zitronensäure (z.B. Oxynex[®] K LIQUID), Tocopherolextrakte aus natürlichen Quellen, L-(+)-Ascorbylpalmitat, L-(+)-Ascorbinsäure und Zitronensäure (z.B. Oxynex[®] L LIQUID), DL- α -Tocopherol, L-(+)-Ascorbylpalmitat, Zitronensäure und Lecithin (z.B. Oxynex[®] LM) oder Butylhydroxytoluol (BHT), L-(+)-Ascorbylpalmitat und Zitronensäure (z.B. Oxynex[®] 2004). Derartige Antioxidantien werden mit den erfindungsgemäßen Farbpigmenten in solchen Zusammensetzungen üblicherweise in Verhältnissen im Bereich von 1000:1 bis 1:1000, bevorzugt in Mengen von 100:1 bis 1:100 eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können als weitere Inhaltsstoffe Vitamine enthalten. Bevorzugt sind Vitamine und Vitamin-Derivate ausgewählt aus Vitamin A, Vitamin-A-Propionat, Vitamin-A-Palmitat, Vitamin-A-Acetat, Retinol, Vitamin B, Thiaminchloridhydrochlorid (Vitamin B₁), Riboflavin (Vitamin B₂), Nicotinsäureamid, Vitamin C (Ascorbinsäure), Vitamin D, Ergocalciferol (Vitamin D₂), Vitamin E, DL- α -Tocopherol, Tocopherol-E-Acetat, Tocopherolhydrogensuccinat, Vitamin K₁, Esculin (Vitamin P-Wirkstoff), Thiamin (Vitamin B₁), Nicotinsäure (Niacin), Pyridoxin, Pyridoxal, Pyridoxamin, (Vitamin B₆), Panthothensäure, Biotin, Folsäure und Cobalamin (Vitamin B₁₂) in den erfindungsgemäßen kosmetischen Zubereitungen enthalten, insbesondere bevorzugt Vitamin-A-Palmitat, Vitamin C, DL- α -Tocopherol, Tocopherol-E-Acetat, Nicotinsäure, Pantothensäure und Biotin. Vitamine werden dabei mit den erfindungsgemäßen Farbpigmenten üblicherweise in Verhältnissen im Bereich von 1000:1 bis 1:1000, bevorzugt in Mengen von 100:1 bis 1:100 eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können darüber hinaus weitere übliche hautschonende oder hautpflegende Wirkstoffe enthalten. Dies können prinzipiell alle dem Fachmann bekannten Wirkstoffe sein.

Besonders bevorzugte Wirkstoffe sind Pyrimidincarbonsäuren und/oder Aryloxime.

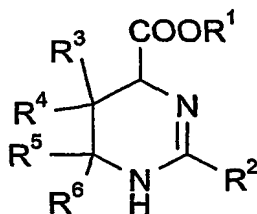
Pyrimidincarbonsäuren kommen in halophilen Mikroorganismen vor und spielen bei der Osmoregulation dieser Organismen eine Rolle (*E. A. Galinski et al., Eur. J. Biochem., 149 (1985) Seite 135-139*). Dabei sind unter den Pyrimidincarbonsäuren insbesondere Ectoin ((S)-1,4,5,6-Tetrahydro-2-methyl-4-pyrimidincarbonsäure) und Hydroxyectoin ((S,S)-1,4,5,6-Tetrahydro-5-hydroxy-2-methyl-4-pyrimidincarbonsäure) und deren Derivate zu nennen. Diese Verbindungen stabilisieren Enzyme und andere Biomoleküle in wässrigen Lösungen und organischen Lösungsmitteln. Weiter stabilisieren sie insbesondere Enzyme gegen denaturierende Bedingungen, wie Salze, extreme pH-Werte, Tenside, Harnstoff, Guanidiniumchlorid und andere Verbindungen.

Ectoin und Ectoin-Derivate wie Hydroxyectoin können vorteilhaft in Arzneimitteln verwendet werden. Insbesondere kann Hydroxyectoin zur Herstellung eines Arzneimittels zur Behandlung von Hauterkrankungen eingesetzt werden. Andere Einsatzgebiete des Hydroxyectoins und anderer Ectoin-Derivate liegen typischerweise in Gebieten in denen z.B. Trehalose als Zusatzstoff verwendet wird. So können Ectoin-Derivate, wie Hydroxyectoin, als Schutzstoff in getrockneten Hefe-

und Bakterienzellen Verwendung finden. Auch pharmazeutische Produkte wie nicht glykosylierte, pharmazeutische wirksame Peptide und Proteine z.B. t-PA können mit Ectoin oder seinen Derivaten geschützt werden.

- 5 Unter den kosmetischen Anwendungen ist insbesondere die Verwendung von Ectoin und Ectoin-Derivaten zur Pflege von gealterter, trockener oder gereizter Haut zu nennen. So wird in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 671 161 insbesondere beschrieben, dass Ectoin und Hydroxyectoin in kosmetischen Zubereitungen wie Pudern, Seifen, tensidhaltigen Reinigungsprodukten, Lippenstiften, Rouge, Make-Ups, Pflegecremes und Sonnenschutzpräparaten
10 eingesetzt werden.

Dabei wird vorzugsweise eine Pyrimidincarbonsäure gemäß der unten stehenden Formel I eingesetzt,



- 15 worin R^1 ein Rest H oder C1-8-Alkyl, R^2 ein Rest H oder C1-4-Alkyl und R^3 , R^4 , R^5 sowie R^6 jeweils unabhängig voneinander ein Rest aus der Gruppe H, OH, NH_2 und C1-4-Alkyl sind. Bevorzugt werden Pyrimidincarbonsäuren eingesetzt, bei denen R^2
20 eine Methyl- oder eine Ethylgruppe ist und R^1 bzw. R^5 und R^6 H sind. Insbesondere bevorzugt werden die Pyrimidincarbonsäuren Ectoin ((S)-1,4,5,6-Tetrahydro-2-methyl-4-pyrimidin-carbonsäure) und Hydroxyectoin ((S, S)-1,4,5,6-Tetrahydro-5-hydroxy-2-methyl-4-pyrimidin-carbonsäure) eingesetzt. Dabei enthalten die
25 erfindungsgemäßen Zubereitungen derartige Pyrimidincarbonsäuren vorzugsweise in Mengen bis zu 15 Gew.-%. Vorzugsweise werden die Pyrimidincarbonsäuren dabei in Verhältnissen von 100:1 bis 1:100 zu den erfindungsgemäßen Farbpigmenten eingesetzt, wobei Verhältnisse im Bereich 1:10 bis 10:1 besonders bevorzugt sind.

30

Unter den Aryloximen wird vorzugsweise 2-Hydroxy-5-methylauropheonoxim, welches auch als HMLO, LPO oder F5 bezeichnet wird, eingesetzt. Seine Eignung

zum Einsatz in kosmetischen Mitteln ist beispielsweise aus der Deutschen Offenlegungsschrift DE-A-41 16 123 bekannt. Zubereitungen, die 2-Hydroxy-5-methyllaurophenonoxim enthalten, sind demnach zur Behandlung von Hauterkrankungen, die mit Entzündungen einhergehen, geeignet. Es ist bekannt, dass derartige
5 Zubereitungen z.B. zur Therapie der Psoriasis, unterschiedlicher Ekzemformen, irritativer und toxischer Dermatitis, UV-Dermatitis sowie weiterer allergischer und/oder entzündlicher Erkrankungen der Haut und der Hautanhangsgebilde verwendet werden können. Erfindungsgemäße Zubereitungen, die neben den erfindungsgemäßen Farbpigmenten zusätzlich eine Aryloxim, vorzugsweise 2-
10 Hydroxy-5-methyllaurophenonoxim enthalten, zeigen überraschende anti-inflammatorische Eignung. Dabei enthalten die Zubereitungen vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-% des Aryloxims, wobei es insbesondere bevorzugt ist, wenn die Zubereitung 0,05 bis 5 Gew.-% Aryloxim enthält.

15 Alle Verbindungen oder Komponenten, die in den Zubereitungen verwendet werden können, sind entweder bekannt und käuflich erwerbbar oder können nach bekannten Verfahren synthetisiert werden.

Die erfindungsgemäßen Farbpigmente können in der üblichen Weise in kosmetische
20 Zubereitungen eingearbeitet werden. Geeignet sind Zubereitungen für eine äußerliche Anwendung, beispielsweise als Creme, Lotion, Gel, oder als Lösung, die auf die Haut aufgesprüht werden kann. Für eine innerliche Anwendung sind Darreichungsformeln wie Kapseln, Dragees, Pulver, Tabletten-Lösungen oder Lösungen geeignet.

25 Als Anwendungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen oder Zubereitungen seien z.B. genannt: Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, PIT-Emulsionen, Pasten, Salben, Gele, Cremes, Lotionen, Puder, Seifen, tensidhaltige Reinigungspräparate, Öle, Aerosole und Sprays. Weitere Anwendungsformen sind
30 z.B. Sticks, Shampoos und Duschbäder. Der Zubereitung können beliebige übliche Trägerstoffe, Hilfsstoffe und gegebenenfalls weitere Wirkstoffe zugesetzt werden.

Vorzuziehende Hilfsstoffe stammen aus der Gruppe der Konservierungsstoffe, Antioxidantien, Stabilisatoren, Lösungsvermittler, Vitamine, Färbemittel,
35 Geruchsverbesserer.

Salben, Pasten, Cremes und Gele können die üblichen Trägerstoffe enthalten, z.B. tierische und pflanzliche Fette, Wachse, Paraffine, Stärke, Traganth,

Cellulosederivate, Polyethylenglykole, Silicone, Bentonite, Kieselsäure, Talkum und Zinkoxid oder Gemische dieser Stoffe.

5 Puder und Sprays können die üblichen Trägerstoffe enthalten, z.B. Milchzucker, Talkum, Kieselsäure, Aluminiumhydroxid, Calciumsilikat und Polyamid-Pulver oder Gemische dieser Stoffe. Sprays können zusätzlich die üblichen Treibmittel, z.B. Chlorfluorkohlenwasserstoffe, Propan/Butan oder Dimethylether, enthalten.

10 Lösungen und Emulsionen können die üblichen Trägerstoffe wie Lösungsmittel, Lösungsvermittler und Emulgatoren, z.B. Wasser, Ethanol, Isopropanol, Ethylcarbonat, Ethylacetat, Benzylalkohol, Benzylbenzoat, Propylenglykol, 1,3-Butylglykol, Öle, insbesondere Baumwollsaatöl, Erdnussöl, Maiskeimöl, Olivenöl, Rizinusöl und Sesamöl, Glycerinfettsäureester, Polyethylenglykole und Fettsäureester des Sorbitans oder Gemische dieser Stoffe enthalten.

15 Suspensionen können die üblichen Trägerstoffe wie flüssige Verdünnungsmittel, z.B. Wasser, Ethanol oder Propylenglykol, Suspendiermittel, z.B. ethoxylierte Iso-stearylalkohole, Polyoxyethylensorbitester und Polyoxyethylensorbitanester, mikrokristalline Cellulose, Aluminiummetahydroxid, Bentonit, Agar-Agar und
20 Traganth oder Gemische dieser Stoffe enthalten.

Seifen können die üblichen Trägerstoffe wie Alkalisalze von Fettsäuren, Salze von Fettsäurehalbestern, Fettsäureeiweißhydrolysaten, Isothionate, Lanolin, Fettalkohol, Pflanzenöle, Pflanzenextrakte, Glycerin, Zucker oder Gemische dieser Stoffe
25 enthalten.

Tensidhaltige Reinigungsprodukte können die üblichen Trägerstoffe wie Salze von Fettalkoholsulfaten, Fettalkoholethersulfaten, Sulfobernsteinsäurehalbestern, Fettsäureeiweißhydrolysaten, Isothionate, Imidazoliniumderivate, Methyltaurate, Sarkosinate, Fettsäureamidethersulfate, Alkylamidobetaine, Fettalkohole, Fettsäureglyceride, Fettsäurediethanolamide, pflanzliche und synthetische Öle, Lanolinderivate, ethoxylierte Glycerinfettsäureester oder Gemische dieser Stoffe
30 enthalten.

35 Gesichts- und Körperöle können die üblichen Trägerstoffe wie synthetische Öle wie Fettsäureester, Fettalkohole, Silikonöle, natürliche Öle wie Pflanzenöle und ölige Pflanzenauszüge, Paraffinöle, Lanolinöle oder Gemische dieser Stoffe enthalten.

Weitere typische kosmetische Anwendungsformen sind auch Lippenstifte, Lippenpflegestifte, Mascara, Eyeliner, Lidschatten, Rouge, Puder-, Emulsions- und Wachs-Make up sowie Sonnenschutz-, Prä-Sun- und After-Sun-Präparate.

- 5 Zu den bevorzugten erfindungsgemäßen Zubereitungsformen gehören insbesondere Emulsionen.

Erfindungsgemäße Emulsionen sind vorteilhaft und enthalten z. B. die genannten Fette, Öle, Wachse und anderen Fettkörper, sowie Wasser und einen Emulgator,
10 wie er üblicherweise für einen solchen Typ der Zubereitung verwendet wird.

Die Lipidphase kann vorteilhaft gewählt werden aus folgender Substanzgruppe:

- Mineralöle, Mineralwachse
- 15 - Öle, wie Triglyceride der Caprin- oder der Caprylsäure, ferner natürliche Öle wie z. B. Rizinusöl;
- Fette, Wachse und andere natürliche und synthetische Fettkörper, vorzugsweise Ester von Fettsäuren mit Alkoholen niedriger C-Zahl, z.B. mit Isopropanol, Propylenglykol oder Glycerin, oder Ester von Fettalkoholen mit
20 Alkansäuren niedriger C-Zahl oder mit Fettsäuren;
- Silikonöle wie Dimethylpolysiloxane, Diethylpolysiloxane, Diphenylpolysiloxane sowie Mischformen daraus.

Die Ölphase der Emulsionen, Oleogele bzw. Hydrodispersionen oder
25 Lipodispersionen im Sinne der vorliegenden Erfindung wird vorteilhaft gewählt aus der Gruppe der Ester aus gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen, aus der Gruppe der Ester aus
30 aromatischen Carbonsäure und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen. Solche Esteröle können dann vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe Isopropylmyristat, Isopropylpalmitat, Isopropylstearat, Isopropyloleat, n-Butylstearat, n-Hexyllaurat, n-Decyloleat, Isooctylstearat, Isononylstearat, Isononylisononanoat,
35 2-Ethylhexylpalmitat, 2-Ethylhexyllaurat, 2-Hexaldecylstearat, 2-Octyldodecylpalmitat, Oleyloleat, Oleylerucat, Erucyloleat, Erucylerucat sowie synthetische, halbsynthetische und natürliche Gemische solcher Ester, z. B. Jojobaöl.

Ferner kann die Ölphase vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Kohlenwasserstoffe und -wachse, der Silikonöle, der Dialkylether, der Gruppe der gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkohole, sowie der Fettsäuretriglyceride, namentlich der Triglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-Atomen. Die Fettsäuretriglyceride können beispielsweise vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der synthetischen, halbsynthetischen und natürlichen Öle, z. B. Olivenöl, Sonnenblumenöl, Sojaöl, Erdnussöl, Rapsöl, Mandelöl, Palmöl, Kokosöl, Palmkernöl und dergleichen mehr.

Auch beliebige Abmischungen solcher Öl- und Wachskomponenten sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung einzusetzen. Es kann auch gegebenenfalls vorteilhaft sein, Wachse, beispielsweise Cetylpalmitat, als alleinige Lipidkomponente der Ölphase einzusetzen.

Vorteilhaft wird die Ölphase gewählt aus der Gruppe 2-Ethylhexylisostearat, Octyldodecanol, Isotridecylisononanoat, Isoeicosan, 2-Ethylhexylcocoat, C₁₂₋₁₅-Alkylbenzoat, Capryl-Caprinsäure-triglycerid, Dicaprylether.

Besonders vorteilhaft sind Mischungen aus C₁₂₋₁₅-Alkylbenzoat und 2-Ethylhexylisostearat, Mischungen aus C₁₂₋₁₅-Alkylbenzoat und Isotridecylisononanoat sowie Mischungen aus C₁₂₋₁₅-Alkylbenzoat, 2-Ethylhexylisostearat und Isotridecylisononanoat.

Von den Kohlenwasserstoffen sind Paraffinöl, Squalan und Squalen vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwenden.

Vorteilhaft kann auch die Ölphase ferner einen Gehalt an cyclischen oder linearen Silikonölen aufweisen oder vollständig aus solchen Ölen bestehen, wobei allerdings bevorzugt wird, außer dem Silikonöl oder den Silikonölen einen zusätzlichen Gehalt an anderen Ölphasenkomponenten zu verwenden.

Vorteilhaft wird Cyclomethicon (Octamethylcyclotetrasiloxan) als erfindungsgemäß zu verwendendes Silikonöl eingesetzt. Aber auch andere Silikonöle sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwenden, beispielsweise Hexamethylcyclotrisiloxan, Polydimethylsiloxan, Poly(methylphenylsiloxan).

Besonders vorteilhaft sind ferner Mischungen aus Cyclomethicon und Iso-tridecylisononanoat, aus Cyclomethicon und 2-Ethylhexylisostearat.

Die wässrige Phase der erfindungsgemäßen Zubereitungen enthält gegebenenfalls
5 vorteilhaft Alkohole, Diole oder Polyole niedriger C-Zahl, sowie deren Ether, vorzugsweise Ethanol, Isopropanol, Propylenglykol, Glycerin, Ethylenglykol, Ethylenglykolmonoethyl- oder -monobutylether, Propylenglykolmonomethyl-,
-monoethyl- oder -monobutylether, Diethylenglykolmonomethyl- oder
-monoethylether und analoge Produkte, ferner Alkohole niedriger C-Zahl, z. B.
10 Ethanol, Isopropanol, 1,2-Propandiol, Glycerin sowie insbesondere ein oder mehrere Verdickungsmittel, welches oder welche vorteilhaft gewählt werden können aus der Gruppe Siliciumdioxid, Aluminiumsilikate, Polysaccharide bzw. deren Derivate, z.B. Hyaluronsäure, Xanthangummi, Hydroxypropylmethylcellulose, besonders vorteilhaft
15 aus der Gruppe der Polyacrylate, bevorzugt ein Polyacrylat aus der Gruppe der sogenannten Carbopole, beispielsweise Carbopole der Typen 980, 981, 1382, 2984, 5984, jeweils einzeln oder in Kombination.

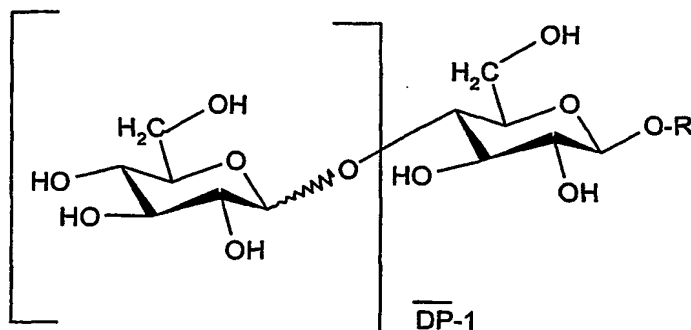
Insbesondere werden Gemisch der vorstehend genannten Lösemittel verwendet. Bei
alkoholischen Lösemitteln kann Wasser ein weiterer Bestandteil sein.

20 Erfindungsgemäße Emulsionen sind vorteilhaft und enthalten z. B. die genannten Fette, Öle, Wachse und anderen Fettkörper, sowie Wasser und einen Emulgator, wie er üblicherweise für einen solchen Typ der Formuierung verwendet wird.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Zubereitungen hydrophile Tenside.

Die hydrophilen Tenside werden bevorzugt gewählt aus der Gruppe der Alkylglucoside, der Acyllactylate, der Betaine sowie der Cocoamphoacetate.

30 Die Alkylglucoside werden ihrerseits vorteilhaft gewählt aus der Gruppe der Alkylglucoside, welche sich durch die Strukturformel



auszeichnen, wobei R einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 4 bis 24 Kohlenstoffatomen darstellt und wobei \overline{DP} einen mittleren Glucosylierungsgrad von
 5 bis zu 2 bedeutet.

Der Wert \overline{DP} repräsentiert den Glucosidierungsgrad der erfindungsgemäß verwendeten Alkylglucoside und ist definiert als

$$\overline{DP} = \frac{p_1}{100} \cdot 1 + \frac{p_2}{100} \cdot 2 + \frac{p_3}{100} \cdot 3 + \dots = \sum \frac{p_i}{100} \cdot i$$

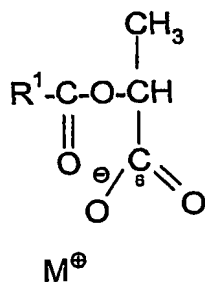
Dabei stellen $p_1, p_2, p_3 \dots$ bzw. p_i den Anteil der einfach, zweifach, dreifach ... i-fach
 15 glucosylierten Produkte in Gewichtsprozenten dar. Erfindungsgemäß vorteilhaft werden Produkte mit Glucosylierungsgraden von 1-2, insbesondere vorteilhaft von 1, 1 bis 1,5, ganz besonders vorteilhaft von 1,2-1,4, insbesondere von 1,3 gewählt.

Der Wert DP trägt dem Umstande Rechnung, dass Alkylglucoside herstellungsbedingt
 20 in der Regel Gemische aus Mono- und Oligoglucosiden darstellen. Erfindungsgemäß vorteilhaft ist ein relativ hoher Gehalt an Monoglucosiden, typischerweise in der Größenordnung von 40-70 Gew.-%.

Erfindungsgemäß besonders vorteilhaft verwendete Alkylglycoside werden gewählt
 25 aus der Gruppe Octylglucopyranosid, Nonylglucopyranosid, Decylglucopyranosid, Undecylglucopyranosid, Dodecylglucopyranosid, Tetradecylglucopyranosid und Hexadecylglucopyranosid.

Es ist ebenfalls von Vorteil, natürliche oder synthetische Roh- und Hilfsstoffe bzw.
 30 Gemische einzusetzen, welche sich durch einen wirksamen Gehalt an den erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoffen auszeichnen, beispielsweise Plantaren® 1200 (Henkel KGaA), Oramix® NS 10 (Seppic).

Die Acyllactylate werden ihrerseits vorteilhaft gewählt aus der Gruppe der Substanzen, welche sich durch die Strukturformel



5

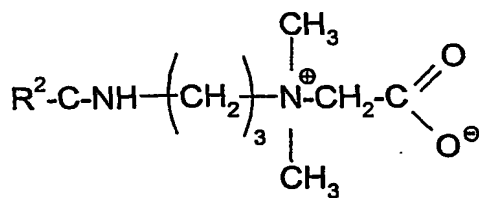
auszeichnen, wobei R^1 einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet und M^+ aus der Gruppe der Alkaliionen sowie der Gruppe der mit einer oder mehreren Alkyl- und/oder mit einer oder mehreren Hydroxyalkylresten substituierten Ammoniumionen gewählt wird bzw. dem halben Äquivalent eines Erdalkalions entspricht.

10

Vorteilhaft ist beispielsweise Natriumisostearylactylat, beispielsweise das Produkt Pathionic® ISL von der Gesellschaft American Ingredients Company.

15

Die Betaine werden vorteilhaft gewählt aus der Gruppe der Substanzen, welche sich durch die Strukturformel



20

auszeichnen, wobei R^2 einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet.

25

Insbesondere vorteilhaft bedeutet R^2 einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen.

Vorteilhaft ist beispielsweise Capramidopropylbetain, beispielsweise das Produkt Tego® Betain 810 von der Gesellschaft Th. Goldschmidt AG.

Als erfindungsgemäß vorteilhaftes Cocoamphoacetat wird beispielsweise Natriumcocoamphoacetat gewählt, wie es unter der Bezeichnung Miranol® Ultra C32 von der Gesellschaft Miranol Chemical Corp. erhältlich ist.

- 5 Die erfindungsgemäßen Zubereitungen sind vorteilhaft dadurch gekennzeichnet, dass das oder die hydrophilen Tenside in Konzentrationen von 0,01-20 Gew.-% bevorzugt 0,05-10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1-5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, vorliegt oder vorliegen.
- 10 Zur Anwendung werden die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen in der für Kosmetika üblichen Weise auf die Haut und/oder die Haare in ausreichender Menge aufgebracht.

Erfindungsgemäße kosmetische und dermatologische Zubereitungen können in
15 verschiedenen Formen vorliegen. So können sie z. B. eine Lösung, eine wasserfreie Zubereitung, eine Emulsion oder Mikroemulsion vom Typ Wasser-in-Öl (W/O) oder vom Typ Öl-in-Wasser (O/W), eine multiple Emulsion, beispielsweise vom Typ Wasser-in-Öl-in-Wasser (W/O/W), ein Gel, einen festen Stift, eine Salbe oder auch
20 ein Aerosol darstellen. Es ist auch vorteilhaft, Ectoine in verkapselter Form darzureichen, z. B. in Kollagenmatrices und anderen üblichen Verkapselungsmaterialien, z. B. als Celluloseverkapselungen, in Gelatine, Wachsmatrices oder liposomal verkapselt. Insbesondere Wachsmatrices, wie sie in der DE-OS 43 08 282 beschrieben werden, haben sich als günstig herausgestellt. Bevorzugt werden Emulsionen. O/W-Emulsionen werden besonders bevorzugt. Emulsionen, W/O-
25 Emulsionen und O/W-Emulsionen sind in üblicher Weise erhältlich.

Als Emulgatoren können beispielsweise die bekannten W/O- und O/W-Emulgatoren verwendet werden. Es ist vorteilhaft, weitere übliche Co-emulgatoren in den erfindungsgemäßen bevorzugten O/W-Emulsionen zu verwenden.

- 30 Erfindungsgemäß vorteilhaft werden als Co-Emulgatoren beispielsweise O/W-Emulgatoren gewählt, vornehmlich aus der Gruppe der Substanzen mit HLB-Werten von 11-16, ganz besonders vorteilhaft mit HLB-Werten von 14,5-15,5, sofern die O/W-Emulgatoren gesättigte Reste R und R' aufweisen. Weisen die O/W-
35 Emulgatoren ungesättigte Reste R und/oder R' auf, oder liegen Isoalkylderivate vor, so kann der bevorzugte HLB-Wert solcher Emulgatoren auch niedriger oder darüber liegen.

Es ist von Vorteil, die Fettalkoholethoxylate aus der Gruppe der ethoxylierten Stearylalkhole, Cetylalkohole, Cetylstearylalkohole (Cetearylalkohole) zu wählen. Insbesondere bevorzugt sind: Polyethylenglycol(13)stearylether (Steareth-13), Polyethylenglycol(14)stearylether (Steareth-14), Polyethylenglycol(15)stearylether (Steareth-15), Polyethylenglycol(16)stearylether (Steareth-16), Polyethylenglycol(17)stearylether (Steareth-17), Polyethylenglycol(18)stearylether (Steareth-18), Polyethylenglycol(19)stearylether (Steareth-19), Polyethylenglycol(20)stearylether (Steareth-20), Polyethylenglycol(12)isostearylether (Isosteareth-12), Polyethylenglycol(13)isostearylether (Isosteareth-13), Polyethylenglycol(14)isostearylether (Isosteareth-14), Polyethylenglycol(15)isostearylether (Isosteareth-15), Polyethylenglycol(16)isostearylether (Isosteareth-16), Polyethylenglycol(17)isostearylether (Isosteareth-17), Polyethylenglycol(18)isostearylether (Isosteareth-18), Polyethylenglycol(19)isostearylether (Isosteareth-19), Polyethylenglycol(20)isostearylether (Isosteareth-20), Polyethylenglycol(13)cetylether (Ceteth-13), Polyethylenglycol(14)cetylether (Ceteth-14), Polyethylenglycol(15)cetylether (Ceteth-15), Polyethylenglycol(16)cetylether (Ceteth-16), Polyethylenglycol(17)cetylether (Ceteth-17), Polyethylenglycol(18)cetylether (Ceteth-18), Polyethylenglycol(19)cetylether (Ceteth-19), Polyethylenglycol(20)cetylether (Ceteth-20), Polyethylenglycol(13)isocetylether (Isoceteth-13), Polyethylenglycol(14)isocetylether (Isoceteth-14), Polyethylenglycol(15)isocetylether (Isoceteth-15), Polyethylenglycol(16)isocetylether (Isoceteth-16), Polyethylenglycol(17)isocetylether (Isoceteth-17), Polyethylenglycol(18)isocetylether (Isoceteth-18), Polyethylenglycol(19)isocetylether (Isoceteth-19), Polyethylenglycol(20)isocetylether (Isoceteth-20), Polyethylenglycol(12)oleylether (Oleth-12), Polyethylenglycol(13)oleylether (Oleth-13), Polyethylenglycol(14)oleylether (Oleth-14), Polyethylenglycol(15)oleylether (Oleth-15), Polyethylenglycol(12)laurylether (Laureth-12), Polyethylenglycol(12)isolaurylether (Isolaureth-12), Polyethylenglycol(13)cetylstearylether (Ceteareth-13), Polyethylenglycol(14)cetylstearylether (Ceteareth-14), Polyethylenglycol(15)cetylstearylether (Ceteareth-15), Polyethylenglycol(16)cetylstearylether (Ceteareth-16), Polyethylenglycol(17)cetylstearylether (Ceteareth-17), Polyethylenglycol(18)cetylstearylether (Ceteareth-18), Polyethylenglycol(19)cetylstearylether (Ceteareth-19), Polyethylenglycol(20)cetylstearylether (Ceteareth-20).

Es ist ferner von Vorteil, die Fettsäureethoxylate aus folgender Gruppe zu wählen:

Polyethylenglycol(20)stearat, Polyethylenglycol(21)stearat, Polyethylenglycol(22)stearat, Polyethylenglycol(23)stearat, Polyethylenglycol(24)stearat, Polyethylenglycol(25)stearat, Polyethylenglycol(12)isostearat, Polyethylenglycol(13)isostearat,

Polyethylenglycol(14)isostearat, Polyethylenglycol(15)isostearat,
Polyethylenglycol(16)isostearat, Polyethylenglycol(17)isostearat,
Polyethylenglycol(18)isostearat, Polyethylenglycol(19)isostearat,
Polyethylenglycol(20)isostearat, Polyethylenglycol(21)isostearat,
5 Polyethylenglycol(22)isostearat, Polyethylenglycol(23)isostearat,
Polyethylenglycol(24)isostearat, Polyethylenglycol(25)isostearat,
Polyethylenglycol(12)oleat, Polyethylenglycol(13)oleat,
Polyethylenglycol(14)oleat, Polyethylenglycol(15)oleat,
Polyethylenglycol(16)oleat, Polyethylenglycol(17)oleat,
10 Polyethylenglycol(18)oleat, Polyethylenglycol(19)oleat,
Polyethylenglycol(20)oleat,

Als ethoxylierte Alkylethercarbonsäure bzw. deren Salz kann vorteilhaft das
Natriumlaureth-11-carboxylat verwendet werden. Als Alkylethersulfat kann Natrium
15 Laureth1-4sulfat vorteilhaft verwendet werden. Als ethoxyliertes Cholesterinderivat
kann vorteilhaft Polyethylenglycol(30)Cholesterylether verwendet werden. Auch
Polyethylenglycol(25)Sojasterol hat sich bewährt. Als ethoxylierte Triglyceride
können vorteilhaft die Polyethylenglycol(60) Evening Primrose Glycerides verwendet
werden (Evening Primrose = Nachtkerze).

20 Weiterhin ist von Vorteil, die Polyethylenglycolglycerinfettsäureester aus der Gruppe
Polyethylenglycol(20)glyceryllaurat, Polyethylenglycol(21)glyceryllaurat,
Polyethylenglycol(22)glyceryllaurat, Polyethylenglycol(23)glyceryllaurat,
Polyethylenglycol(6)glycerylcaprat/cprinat, Polyethylenglycol(20)glyceryloleat,
25 Polyethylenglycol(20)glycerylisostearat, Polyethylenglycol(18)glyceryloleat(cocoat zu
wählen.

Es ist ebenfalls günstig, die Sorbitanester aus der Gruppe Polyethylen-
glycol(20)sorbitanmonolaurat, Polyethylenglycol(20)sorbitanmonostearat,
30 Polyethylenglycol(20)sorbitanmonoisostearat, Polyethylenglycol(20)sorbitan-
monopalmitat, Polyethylenglycol(20)sorbitanmonooleat zu wählen.

Als fakultative, dennoch erfindungsgemäß gegebenenfalls vorteilhafte W/O-
Emulgatoren können eingesetzt werden:

35 Fettalkohole mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen, Monoglycerinester gesättigter und/oder
ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer
Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-Atome, Diglycerinester gesättigter
und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren

einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-Atomen, Monoglycerinether gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkohole einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-Atomen, Diglycerinether gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkohole einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-Atomen, Propylenglycolester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-Atomen sowie Sorbitanester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-Atomen.

Insbesondere vorteilhafte W/O-Emulgatoren sind Glycerylmonostearat, Glycerylmonoisostearat, Glycerylmonomyristat, Glycerylmonooleat, Diglycerylmonostearat, Diglycerylmonoisostearat, Propylenglycolmonostearat, Propylenglycolmonoisostearat, Propylenglycolmonocaprylat, Propylenglycolmonolaurat, Sorbitanmonoisostearat, Sorbitanmonolaurat, Sorbitanmonocaprylat, Sorbitanmonoisooleat, Saccharosedistearat, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Arachidylalkohol, Behenylalkohol, Isobehenylalkohol, Selachylalkohol, Chimylalkohol, Polyethylenglycol(2)stearylether (Steareth-2), Glycerylmonolaurat, Glycerylmonocaprinat, Glycerylmonocaprylat.

Erfindungsgemäß bevorzugte Zubereitungen eignen sich besonders zum Schutz menschlicher Haut gegen Alterungsprozesse sowie vor oxidativem Stress, d.h. gegen Schädigungen durch Radikale, wie sie z.B. durch Sonneneinstrahlung, Wärme oder andere Einflüsse erzeugt werden. Dabei liegt sie in verschiedenen, für diese Anwendung üblicherweise verwendeten Darreichungsformen vor. So kann sie insbesondere als Lotion oder Emulsion, wie als Creme oder Milch (O/W, W/O, O/W/O, W/O/W), in Form ölig-alkoholischer, ölig-wässriger oder wässrig-alkoholischer Gele bzw. Lösungen, als feste Stifte vorliegen oder als Aerosol konfektioniert sein.

Die Zubereitung kann kosmetische Adjuvantien enthalten, welche in dieser Art von Zubereitungen üblicherweise verwendet werden, wie z.B. Verdickungsmittel, weichmachende Mittel, Befeuchtungsmittel, grenzflächenaktive Mittel, Emulgatoren, Konservierungsmittel, Mittel gegen Schaumbildung, Parfums, Wachse, Lanolin, Treibmittel, Farbstoffe und/oder Pigmente, welche das Mittel selbst oder die Haut färben, und andere in der Kosmetik gewöhnlich verwendete Ingredienzien.

Man kann als Dispersions- bzw. Solubilisierungsmittel ein Öl, Wachs oder sonstigen Fettkörper, einen niedrigen Monoalkohol oder ein niedriges Polyol oder Mischungen davon verwenden. Zu den besonders bevorzugten Monoalkoholen oder Polyolen zählen Ethanol, i-Propanol, Propylenglykol, Glycerin und Sorbit.

5

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist eine Emulsion, welche als Schutzcreme oder -milch vorliegt und außer den erfindungsgemäßen Farbpigmenten beispielsweise Fettalkohole, Fettsäuren, Fettsäureester, insbesondere Triglyceride von Fettsäuren, Lanolin, natürliche und synthetische Öle oder Wachse und Emulgatoren in Anwesenheit von Wasser enthält.

10

Weitere bevorzugte Ausführungsformen stellen ölige Lotionen auf Basis von natürlichen oder synthetischen Ölen und Wachsen, Lanolin, Fettsäureestern, insbesondere Triglyceriden von Fettsäuren, oder ölig-alkoholische Lotionen auf Basis eines Niedrigalkohols, wie Ethanol, oder eines Glycerols, wie Propylenglykol, und/oder eines Polyols, wie Glycerin, und Ölen, Wachsen und Fettsäureestern, wie Triglyceriden von Fettsäuren, dar.

15

Die erfindungsgemäße Zubereitung kann auch als alkoholisches Gel vorliegen, welches einen oder mehrere Niedrigalkohole oder -polyole, wie Ethanol, Propylenglykol oder Glycerin, und ein Verdickungsmittel, wie Kieselerde umfaßt. Die ölig-alkoholischen Gele enthalten außerdem natürliches oder synthetisches Öl oder Wachs.

20

Die festen Stifte bestehen aus natürlichen oder synthetischen Wachsen und Ölen, Fettalkoholen, Fettsäuren, Fettsäureestern, Lanolin und anderen Fettkörpern.

25

Ist eine Zubereitung als Aerosol konfektioniert, verwendet man in der Regel die üblichen Treibmittel, wie Alkane, Fluoralkane und Chlorfluoralkane.

30

Die kosmetische Zubereitung kann auch zum Schutz der Haare gegen fotochemische Schäden verwendet werden, um Veränderungen von Farbnuancen, ein Entfärben oder Schäden mechanischer Art zu verhindern. In diesem Fall erfolgt geeignet eine Konfektionierung als Shampoo, Lotion, Gel oder Emulsion zum Ausspülen, wobei die jeweilige Zubereitung vor oder nach dem Shamponieren, vor oder nach dem Färben oder Entfärben bzw. vor oder nach der Dauerwelle aufgetragen wird. Es kann auch eine Zubereitung als Lotion oder Gel zum Frisieren und Behandeln, als Lotion oder Gel zum Bürsten oder Legen einer Wasserwelle, als Haarlack, Dauerwellenmittel, Färbe- oder Entfärbemittel der Haare gewählt werden.

35

Die Zubereitung mit Lichtschutzeigenschaften kann außer den erfindungsgemäßen Farbpigmenten verschiedene, in diesem Mitteltyp verwendete Adjuvantien enthalten, wie grenzflächenaktive Mittel, Verdickungsmittel, Polymere, weichmachende Mittel, Konservierungsmittel, Schaumstabilisatoren, Elektrolyte, organische Lösungsmittel, Silikonderivate, Öle, Wachse, Antifettmittel, Farbstoffe und/oder Pigmente, die das Mittel selbst oder die Haare färben oder andere für die Haarpflege üblicherweise verwendete Ingredienzien.

Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind ein Verfahren zur Herstellung einer Zubereitung, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass mindestens ein erfindungsgemäßes Farbpigment mit einem kosmetisch oder dermatologisch geeigneten Träger vermischt wird. Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können dabei mit Hilfe von Techniken hergestellt werden, die dem Fachmann wohl bekannt sind.

Die vorliegende Erfindung soll anhand des folgenden Beispiels verdeutlicht werden.

Beispiel:

In einem 100 ml Erlenmeyerkolben wurden 0,631 g 2,4,6-Triamino-2,4,6-Triazin (=Melamin) in 50 ml deionisiertem Wasser und 0,5 ml Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung 2,5 %ig bei 70 °C unter Rühren gelöst und mit 0,22 ml Formaldehyd-Lösung 37 %ig versetzt. Die klare Lösung wurde 15 Minuten gerührt, um die Bildung des Methylolmelamin zu gewährleisten. Anschließend wurden 2 g Berliner Blau zu der Lösung gegeben. Unmittelbar danach wurde die nun blaue Suspension zur Einleitung des Beschichtungsvorganges (Polykondensation) mit 0,3 ml H₂O₂ 30 %ig versetzt. Das gebildete Pigment wurde mittels Zentrifuge mit Wasser und Aceton gewaschen, getrocknet und beurteilt.

Im Vergleich zum unbehandelten Berliner Blau zeigt das mit Melamin beschichtete Material ein deutlich angenehmeres, „fettig-cremiges“ Hautgefühl.

Patentansprüche:

1. Beschichtetes, nicht-plättchenförmiges Farbpigment, dadurch gekennzeichnet, daß
5 das Pigment aus einem anorganischen oder organischen, amorphen oder teilkristallinen Material besteht, das mit mindestens einer Beschichtung versehen ist, wobei jede Schicht mindestens ein gehärtetes Melamin-Formaldehyd-Harz enthält oder aus einem solchen besteht.
- 10 2. Farbpigment nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es aus Eisen-(III)-hexacyanoferrat-(II) oder Chrom-(III)-oxid besteht.
3. Farbpigment nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das gehärtete
15 Melamin-Formaldehyd-Harz einen oder mehrere anorganische oder organische Farbstoffe und/oder einen oder mehrere anorganische oder organische UV-Absorber enthält, wobei die Farbstoffe im Medium, in welchem das Pigment beschichtet wird, löslich sind.
- 20 4. Farbpigment gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der oder die Farbstoffe in einer oder mehreren, inneren, Melamin-Formaldehyd-Harz enthaltenden Schichten, enthalten sind und der oder die UV-Absorber in einer oder mehreren äußeren, Melamin-Formaldehyd-Harz enthaltenden Schichten, enthalten sind.
- 25 5. Farbpigment gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass auf der äußersten Beschichtung zusätzlich, im Wesentlichen runde gehärtete Melamin-Formaldehydharzpartikel aufgebracht sind, die einen oder mehrere Farbstoffe und/oder einen oder mehrere UV-Absorber enthalten oder aber frei von Farbstoffen und/oder UV-Absorbern sind.
- 30 6. Farbpigment gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das gehärtete Melamin-Formaldehyd-Harz der äußersten Schicht mit funktionellen Gruppen modifiziert ist.

7. Farbpigment gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die funktionellen Gruppen, welche die äußerste Schicht modifizieren über eine aminofunktionelle Verbindung, die neben der Aminogruppe eine oder mehrere weitere funktionelle Gruppen aufweist, eingeführt wird, in dem diese aminofunktionelle Verbindung an der Polykondensationsreaktion zwischen Melamin und Formaldehyd teilnimmt und über die Aminofunktion in das Melamin-Formaldehyd-Netzwerk eingebaut wird und wobei die somit an die Oberfläche gebrachten funktionellen Gruppen gegebenenfalls weiter modifiziert werden.
8. Farbpigment gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das gehärtete Melamin-Formaldehyd-Harz der äußersten Schicht über die in diesem vorhandenen Methylolamin- oder Aminogruppen mit gegenüber Hydroxy- und/oder Aminogruppen reaktiven Verbindungen unter Funktionalisierung der Oberfläche modifiziert ist.
9. Farbpigment gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 8, wobei als Farbstoffe mindestens ein Fluoreszenzfarbstoff und ein weiterer gegebenenfalls fluoreszierender Farbstoff im Melamin-Formaldehyd-Harz enthalten ist, wobei der weitere Farbstoff in einer Menge enthalten ist, die dem Pigment bei alleinigem Einsatz dieses Farbstoffs im wesentlichen keine Farbe oder Fluoreszenz verleiht.
10. Verfahren zur Herstellung eines einfach oder mehrfach beschichteten nicht-plättchenförmigen Farbpigment, dadurch gekennzeichnet, dass bei einer Einfachbeschichtung in einem ersten Schritt ein Farbpigment in basischem wässrigem Milieu enthaltend Melamin und Formaldehyd und/oder Methylolmelamin, welches gegebenenfalls alkoxyliert sein kann, suspendiert wird und in einem zweiten Schritt durch Senkung des pH-Werts in den sauren Bereich eine Vernetzung der organischen Bestandteile herbeigeführt wird und bei einer Mehrfachbeschichtung die Schritte eins und zwei mit dem Produkt der vorangegangenen Beschichtungsreaktion wiederholt werden.

11. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil des Melamins durch andere vernetzende Moleküle aus der Gruppe bestehend aus „Guanaminen, Phenolen und Harnstoffen“ ersetzt ist und/oder ein Teil des Methylolmelamins durch entsprechende Guanamin-, Phenol- oder Harnstoffanaloge ersetzt ist.

12. Verfahren gemäß Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass vor Einsetzen oder während der Vernetzung anorganische oder organische Farbstoffe und/oder anorganische oder organische UV-Absorber zugesetzt werden.

13. Verfahren gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass als Farbstoffe mindestens ein Fluoreszenzfarbstoff und ein weiterer gegebenenfalls fluoreszierender Farbstoff zugesetzt wird, wobei der weitere Farbstoff in einer Menge zugesetzt wird, die dem Pigment bei alleinigem Zusatz dieses Farbstoffs im wesentlichen keine Farbe oder Fluoreszenz verleiht.

14. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Senkung des pH-Werts in den sauren Bereich durch Oxidation von überschüssigem und/oder nicht umgesetztem und/oder in den Methylolmelaminen enthaltenem Formaldehyd mittels Wasserstoffperoxid bewirkt wird.

15. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass beim letzten Beschichtungsschritt neben Melamin und Formaldehyd und/oder Methylolmelamin eine aminofunktionelle Verbindung, die neben der Aminogruppe eine oder mehrere funktionelle Gruppen aufweist, an der Polykondensationsreaktion teilnimmt, wobei die aminofunktionelle Verbindung über die Aminofunktion in das Melamin-Formaldehyd-Netzwerk eingebaut wird und wobei die somit an die Oberfläche gebrachten funktionellen Gruppen gegebenenfalls weiter modifiziert werden.

16. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das gehärtete Melamin-Formaldehyd-Harz der äußersten Schicht über die an deren Oberfläche vorhandenen Methylolamin- oder

Aminogruppen mit Verbindungen umgesetzt wird, die eine gegenüber Hydroxy- und/oder Aminogruppen reaktive Gruppe, neben einer oder mehreren weiteren funktionellen Gruppen, aufweisen.

- 5 17. Verwendung eines oder mehrerer der beschichteten nicht-plättchenförmigen Farbpigment der Ansprüche 1 bis 9 als Effektpigmente in kosmetischen Formulierungen und/oder anderen Produkten, die zur Aufbringung auf die Haut bestimmt sind.
- 10 18. Zusammensetzungen enthaltend eines oder mehrere der beschichteten nicht-plättchenförmigen Trägermaterialien der Ansprüche 1 bis 9 als Farbpigment.
- 15 19. Zusammensetzungen nach Anspruch 18 enthaltend eines oder mehrere der beschichteten nicht-plättchenförmigen Trägermaterialien der Ansprüche 1 bis 9 als Farbpigment, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzungen kosmetische Zubereitungen sind.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/10552

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09C1/26 C09C1/34 C09C3/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | WO 02 48248 A (AGROLINZ MELAMIN GMBH ;MACHHERNDL MARKUS (AT); DICKE RENE (AT); GR) 20 June 2002 (2002-06-20) page 2, paragraph 1 -page 5, paragraph 2 example 1 | 1,6-8, 10,11,18 |
| X | DE 26 46 835 A (BAYER AG) 20 April 1978 (1978-04-20) the whole document | 1,3,18 |
| X | DE 197 10 619 A (BASF AG) 17 September 1998 (1998-09-17) cited in the application page 2, line 42-59 | 1,18 |
| | -/-- | |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 March 2004

Date of mailing of the international search report

09/03/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Besana, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/10552

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | US 5 562 978 A (JACOBSON HOWARD W) 8 October 1996 (1996-10-08) column 4, line 8-35 column 5, line 16-24 column 8, line 28-43 ----- | 1,18 |
| X | WO 02 12387 A (COUTELLE HELMUT ;DZIWOK KLAUS (DE); KRAEMER INGE (DE); SCHALL NORB) 14 February 2002 (2002-02-14) page 3, paragraph 2 page 7, paragraph 2 ----- | 1,18 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/10552

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO 0248248 | A | 20-06-2002 | CA 2431037 A1 | 20-06-2002 |
| | | | CZ 20031649 A3 | 15-10-2003 |
| | | | EE 200300287 A | 15-10-2003 |
| | | | WO 0248248 A2 | 20-06-2002 |
| | | | EP 1353994 A2 | 22-10-2003 |
| | | | HU 0302244 A2 | 28-10-2003 |
| | | | NO 20032712 A | 23-07-2003 |
| DE 2646835 | A | 20-04-1978 | DE 2646835 A1 | 20-04-1978 |
| DE 19710619 | A | 17-09-1998 | DE 19710619 A1 | 17-09-1998 |
| | | | AU 6723998 A | 12-10-1998 |
| | | | WO 9841409 A1 | 24-09-1998 |
| | | | EP 0969977 A1 | 12-01-2000 |
| US 5562978 | A | 08-10-1996 | US 5512369 A | 30-04-1996 |
| | | | US 5427854 A | 27-06-1995 |
| | | | WO 9636668 A2 | 21-11-1996 |
| WO 0212387 | A | 14-02-2002 | DE 10038147 A1 | 14-02-2002 |
| | | | DE 10064240 A1 | 04-07-2002 |
| | | | AU 7979901 A | 18-02-2002 |
| | | | AU 8206001 A | 18-02-2002 |
| | | | CA 2417624 A1 | 28-01-2003 |
| | | | CN 1444629 T | 24-09-2003 |
| | | | CN 1446234 T | 01-10-2003 |
| | | | WO 0212363 A1 | 14-02-2002 |
| | | | WO 0212387 A1 | 14-02-2002 |
| | | | EP 1325047 A1 | 09-07-2003 |
| | | | EP 1311605 A1 | 21-05-2003 |
| | | | US 2003165684 A1 | 04-09-2003 |

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09C1/26 C09C1/34 C09C3/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X | WO 02 48248 A (AGROLINZ MELAMIN GMBH ;MACHHERNDL MARKUS (AT); DICKE RENE (AT); GR) 20. Juni 2002 (2002-06-20) Seite 2, Absatz 1 -Seite 5, Absatz 2 Beispiel 1 | 1,6-8, 10,11,18 |
| X | DE 26 46 835 A (BAYER AG) 20. April 1978 (1978-04-20) das ganze Dokument | 1,3,18 |
| X | DE 197 10 619 A (BASF AG) 17. September 1998 (1998-09-17) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 42-59 | 1,18 |
| | -/-- | |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. März 2004

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

09/03/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Besana, S

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X | US 5 562 978 A (JACOBSON HOWARD W) 8. Oktober 1996 (1996-10-08) Spalte 4, Zeile 8-35 Spalte 5, Zeile 16-24 Spalte 8, Zeile 28-43 ----- | 1,18 |
| X | WO 02 12387 A (COUTELLE HELMUT ;DZIWOK KLAUS (DE); KRAEMER INGE (DE); SCHALL NORB) 14. Februar 2002 (2002-02-14) Seite 3, Absatz 2 Seite 7, Absatz 2 ----- | 1,18 |

INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 03/10552

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| WO 0248248 A | 20-06-2002 | CA 2431037 A1 | 20-06-2002 |
| | | CZ 20031649 A3 | 15-10-2003 |
| | | EE 200300287 A | 15-10-2003 |
| | | WO 0248248 A2 | 20-06-2002 |
| | | EP 1353994 A2 | 22-10-2003 |
| | | HU 0302244 A2 | 28-10-2003 |
| | | NO 20032712 A | 23-07-2003 |
| DE 2646835 A | 20-04-1978 | DE 2646835 A1 | 20-04-1978 |
| DE 19710619 A | 17-09-1998 | DE 19710619 A1 | 17-09-1998 |
| | | AU 6723998 A | 12-10-1998 |
| | | WO 9841409 A1 | 24-09-1998 |
| | | EP 0969977 A1 | 12-01-2000 |
| US 5562978 A | 08-10-1996 | US 5512369 A | 30-04-1996 |
| | | US 5427854 A | 27-06-1995 |
| | | WO 9636668 A2 | 21-11-1996 |
| WO 0212387 A | 14-02-2002 | DE 10038147 A1 | 14-02-2002 |
| | | DE 10064240 A1 | 04-07-2002 |
| | | AU 7979901 A | 18-02-2002 |
| | | AU 8206001 A | 18-02-2002 |
| | | CA 2417624 A1 | 28-01-2003 |
| | | CN 1444629 T | 24-09-2003 |
| | | CN 1446234 T | 01-10-2003 |
| | | WO 0212363 A1 | 14-02-2002 |
| | | WO 0212387 A1 | 14-02-2002 |
| | | EP 1325047 A1 | 09-07-2003 |
| | | EP 1311605 A1 | 21-05-2003 |
| | | US 2003165684 A1 | 04-09-2003 |